

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(54) CATALYST FOR REFORMING HYDROCARBON VAPOR AND ITS PRODUCTION

(11) 5-261286 (A) (43) 12.10.1993 (19) JP

(21) Appl. No. 4-91806 (22) 17.3.1992

(71) NISSAN GAADORAA SHOKUBAI K.K. (72) ATSUSHI FURUYA(1)

(51) Int. Cl^s. B01J23/56, B01J23/58, B01J27/135, C01B3/40

PURPOSE: To improve the catalytic performance by adding rare earth metal oxide into Ru-ZrO₂-Al₂O₃ catalyst obtd. by using a zirconia sol as a precursor.

CONSTITUTION: The catalyst is prepared by depositing and calcining a zirconia sol as the precursor of zirconia on an Al₂O₃ carrier, depositing and calcining rare earth metal compds. on the carrier, adding ruthenium chloride, and then calcining. Alkaline-earth metal oxides may be added if necessary. In this way, by adding rare earth metal oxides as another catalyst-aid component into a Ru-ZrO₂-Al₂O₃ catalyst obtd. by using a specified zirconia precursor (zirconia sol), the obtd. catalyst has especially excellent high temp. activity and heat resistance of the activity.

(54) METHOD FOR PURIFYING EXHAUST GAS AND CATALYST THEREFOR

(11) 5-261287 (A) (43) 12.10.1993 (19) JP

(21) Appl. No. 4-97005 (22) 23.3.1992

(71) TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC(2) (72) HIDEAKI MURAKI(9)

(51) Int. Cl^s. B01J23/58, B01D53/36

PURPOSE: To provide the method and catalyst for purifying exhaust gas which is suitable for purifying exhaust gas containing excess oxygen so that nitrogen oxides, carbon monoxide and hydrocarbons are purified at high efficiency in any traveling state of an automobile, i.e., from a stationary traveling state to a transit state.

CONSTITUTION: This catalyst for purifying exhaust gas is used to purify nitrogen oxides, carbon monoxide and hydrocarbons in an exhaust gas of excess oxygen atmosphere at one time. The catalyst consists of a porous carrier and deposition of barium oxide, lanthanum oxide and platinum. An exhaust gas containing excess oxygen is purified by bringing this catalyst into contact with the exhaust gas.

(54) CATALYST FOR REFORMING METHANOL

(11) 5-261288 (A) (43) 12.10.1993 (19) JP

(21) Appl. No. 4-62041 (22) 18.3.1992

(71) MITSUBISHI HEAVY IND LTD (72) IWAO TSUKUDA(1)

(51) Int. Cl^s. B01J23/80, C01B3/22, C01B3/32

PURPOSE: To obtain a catalyst having high activity and high selectivity at low temp. and long life in the reaction to produce H-contg. gas from methanol or from a mixture of methanol with water as the source material by incorporating oxides of Ni, copper, zinc and Al into the catalyst.

CONSTITUTION: The catalyst for reformation of methanol is obtd. by adding oxides of Ni, Cu, Zn and Al. It is preferable that the catalyst has the compsn. expressed by an atomic ratio of Ni:Cu:Zn:Al=100:(10-200):(6-100):(1-50). Conditions of the reaction to reform methanol using this catalyst are preferably 0.50kg/cm² pressure and 150-600°C temp. The catalyst is prepared by adding hydroxides or carbonates of alkali metal elements or alkaline earth metal elements as they are or in the form of soln. to an aq. mixture soln. of Ni, Cu, Zn, and Al compds. to precipitate hydroxides, and then drying and calcining the precipitate.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-261286

(43)公開日 平成5年(1993)10月12日

(51)Int.Cl.⁵

B 01 J 23/56

23/58

27/135

C 01 B 3/40

識別記号 庁内整理番号

3 0 1 M 8017-4G

M 8017-4G

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数6(全 6 頁)

(21)出願番号

特願平4-91806

(22)出願日

平成4年(1992)3月17日

(71)出願人 591110241

日産ガードラー触媒株式会社

東京都千代田区神田多町2丁目9番地2

(72)発明者 古谷 敏

埼玉県幸手市東1丁目18番地27幸手スカイ

ハイツ611号

(72)発明者 北村 忠邦

神奈川県藤沢市辻堂元町5丁目16番地31

(54)【発明の名称】 炭化水素水蒸気改質用触媒及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 ジルコニアゾルを前駆体として使用することによって得たRu・ZrO₂・Al₂O₃系触媒に稀土類金属酸化物を添加することによる触媒性能の改善。

【構成】 Al₂O₃担体にジルコニア前駆体としてのジルコニアゾルの担持、焼成、及び稀土類金属化合物の担持、焼成を行った後、塩化ルテニウムを添着し、焼成することによって触媒を調製するが、必要によってアルカリ土類金属酸化物を添加することができる。

【効果】 特定のジルコニア前駆体(ジルコニアゾル)を使用することによって得たRu・ZrO₂・Al₂O₃系触媒に、更に別の助触媒成分として稀土類金属酸化物を添加することにより、特に高温活性に優れ、しかも活性の耐熱性を有した触媒を得ることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化アルミニウム又はアルカリ土類金属アルミネートを含む酸化アルミニウムを担体とし、ジルコニアゾルを前駆体とするジルコニア及び稀土類金属酸化物を助触媒として担持させ、ルテニウムを活性成分として含有して成る炭化水素水蒸気改質用触媒。

【請求項2】 ジルコニアの含有量が触媒100重量部に対し0.2~20重量部である請求項1記載の炭化水素水蒸気改質用触媒。

【請求項3】 稀土類金属の酸化物が酸化ランタン、酸化セリウム及び酸化イットリウムであり、その含有量が触媒100重量部に対し0.1~10.0重量部である請求項1記載の炭化水素水蒸気改質用触媒。

【請求項4】 ルテニウム含有量が触媒100重量部に対し0.02~5.0重量部である請求項1記載の炭化水素水蒸気改質用触媒。

【請求項5】 アルカリ土類金属アルミネート中のアルカリ土類金属成分がカルシウム、バリウム及びマグネシウムより選ばれる1種以上からなり、担体100重量部に対しアルカリ土類金属が酸化物換算で2.0~50.0重量部である請求項1記載の炭化水素水蒸気改質用触媒。

【請求項6】 酸化アルミニウム又はアルカリ土類金属アルミネートを含む酸化アルミニウムを担体とし、ジルコニアゾル及び稀土類金属化合物を担持させ、次いでルテニウム化合物を添着することによる請求項1記載の炭化水素水蒸気改質用触媒の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は炭化水素類を水蒸気改質することによって合成ガス或いは水素を製造する触媒に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 炭化水素を水蒸気によって改質する反応は、合成ガス或いは水素を製造する為の反応として工業的に大規模に実施されている。この反応にはニッケル系触媒が一般的に使用されているが、高級炭化水素を水蒸気によって改質する場合、炭素析出を起こし易いこと或いは省エネルギーの為にスチーム/カーボン比(モル比)を低減するとやはり炭素析出を起こす傾向を生じるのでその改良が試みられてきた。

【0003】 一方、貴金属系触媒は炭素析出を起こし難いとされており、ニッケル系触媒に代替するものとして開発が試みられており、ロジウム或いはルテニウムを主成分とした触媒が主として検討され、特に有効なものとしてルテニウム系触媒が種々提案されている。

【0004】 ルテニウムは高価な金属であること或いはその有効利用の為には表面積を大きくする必要があること等の理由で通常金属を担体上に担持させて使用され、担体としてはアルミナ、ジルコニア等が用いられてい

る。アルミナは多くの触媒担体として古くから使用されており、炭化水素水蒸気改質用ニッケル触媒担体としても工業的に利用されてきた実績を有しており、ルテニウム系触媒用担体としても多くの研究がなされているが、その性能は通常のニッケル系触媒と同水準であり、又高級炭化水素の水蒸気改質に利用する為には炭素析出防止対策等が必要であり、各種助触媒成分の添加が検討されている。

【0005】 例えば、高級炭化水素水蒸気改質に耐える触媒となす為の助触媒成分として、特開昭56-81392号公報には酸化セリウムの添加が、特開昭62-38239号公報には酸化バリウムの添加が開示されており、又炭素析出を抑制した触媒とする為の助触媒成分として、英国公開特許GB1301836にはアルカリ土類金属酸化物の添加が、特開昭57-4232号公報にはアルカリ、アルカリ土類金属酸化物及びシリカの添加が、特開昭60-147242号公報には酸化ランタン及び酸化銀の添加が夫々提案されているが、活性及び耐久性においてジルコニア担体触媒よりも劣る。

【0006】 一方ジルコニアは触媒担体としての工業的実績は見られないが、H₂Oを活性化する作用を有しているとされており、特に炭化水素を水蒸気改質することによる燃料電池用水素製造触媒としてのルテニウム触媒担体への利用が種々検討され、その中で高活性、高級炭化水素水蒸気改質における耐久性或いは低炭素析出性等を有した触媒となす為の各種助触媒成分添加が開示されており、例えば欧州公開特許EP-406896にはコバルト或いはマンガンの添加が、欧州公開特許EP-414573には酸化イットリウムの添加が、特開平2-2879号公報にはニッケル、ランタン及びその他の金属の添加が、特開平2-43950公報には酸化イットリウム、酸化マグネシウム及び酸化セリウムの添加が夫々提案されているが、ジルコニアは高価であること、成型性に劣ること或いは機械的強度が低いこと等の問題がある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 アルミナ担体は安価、高耐熱性、機械的強度に優れていること等炭化水素水蒸気改質触媒担体に適した性質を有しており、改質用ルテニウム触媒担体としての利用が検討されており、その改質活性はニッケル系触媒と同水準であり、実用化の為にはニッケル系触媒が有していないような特性を持った触媒と成すことが必要であり、より一層の性能向上が要求されるのに対し、ジルコニア担体は炭化水素水蒸気改質触媒として使用した場合、そのH₂Oを活性化する性質を有している為に性能上優れた効果を発揮するが、高価格、劣った成型性或いは劣った機械的強度等の問題があり、工業触媒の担体とする為には特殊な用途以外は適当ではなく、好ましい炭化水素水蒸気改質触媒担体を得る為にはジルコニアとしての性質を失わず、しか

もアルミナのように安価で、機械的強度にも優れた担体を開発することが望まれる。

【0008】

【課題を解決するための手段】本願発明者は以前より炭化水素水蒸気改質触媒の研究を行って来ているが、その一環として貴金属系触媒はニッケル系触媒に比較して炭素析出を起こし難い傾向を有していることに着目し、その実用化の為の研究を行ってきており、その中で炭化水素水蒸気改質触媒用担体としてのアルミナ及びジルコニアは夫々長所及び短所を有していることに鑑み、両担体の長所を生かすべく検討を重ねてきたが、アルミナを担体として使用し、ジルコニアを助触媒として添加することによって両担体の長所を有した優れた性質の担体が得られ、この担体にルテニウムを添着した触媒はジルコニアそのものを担体とした触媒にほぼ匹敵する性能を示すのみならず、更に別の助触媒成分として稀土類金属酸化物を添加すると一層高活性な触媒になる上に、熱的な影響に対する活性の耐久性も向上した優れた触媒が得られることを見いだした。

【0009】アルミナ担体へのジルコニア添加は、単にジルコニアそのもの或いは任意のジルコニア前駆体としてのジルコニア化合物を使用することによっては性能上優れた担体を得ることはできず、例えば通常のジルコニア原料として利用される硝酸ジルコニルをアルミナに添加した担体にルテニウムを担持した触媒は、炭化水素水蒸気改質反応に対し低活性であるばかりでなく、反応温度を上げると却って活性が低下する傾向を示す負の助触媒作用を呈したが、ジルコニアゾルを添加した担体にルテニウムを担持することによって得た触媒は高活性であり、ジルコニアそのものを担体に使用した触媒にほぼ匹敵する性能を有するのみならず、更に別成分としてジルコニア添加アルミナに稀土類金属酸化物を添加した担体使用ルテニウム触媒は一層高活性を示し、特に高温度において高活性であるばかりでなく、熱的な影響に対する活性の耐久性にも優れた触媒であることを確認し、本願発明を完成した。

【0010】ジルコニアゾルの添加量は、全触媒重量に対するジルコニアとして表示した場合、0.2~20.0wt%であり、好ましくは0.5~10.0wt%であることが必要で、その添加量が0.2wt%以下ではジルコニアの助触媒としての効果が不充分であり、20.0wt%以上ではその添加量に見合った助触媒効果が望めないばかりでなく担体が高価になる上に、担持されたジルコニアの剥離発生が無視できなくなる。

【0011】ジルコニアゾルは助触媒として添加されるので触媒表面に存在していることが好ましく、又表面に選択的に付けることによって高価なジルコニアゾルを有效地に使用することができるので、アルミナ担体のジルコニアゾルへの浸漬或いはアルミナ担体へのジルコニアゾルのスプレー等によって添加することが好ましく、アル

ミナ或いはアルミナ前駆体粉末をジルコニアゾルと混練することによる添加も可能であるが実用上は好ましくない。

【0012】ジルコニアゾルにはその粒子形状が球形のもの或いは球が直線的に連結した形状のもの等があり、いずれの形状のゾルも使用可能であるが、後者の形状のゾルであることが好ましく、その粒子の大きさは50~2,000オングストローム、好ましくは100~1,000オングストロームであり、又ジルコニアゾルが安

10 定化されているPH領域は酸性側、中性或いはアルカリ性側いずれのゾルも使用可能である。

【0013】ジルコニアゾルの担体への添加は単なる担体のジルコニアゾル中への浸漬或いは担体へのジルコニアゾルのスプレーでよく、通常30wt%ゾル水溶液をそのまま使用することが出来るが、ジルコニア添加量調節の為に必要であればゾルへの担体浸漬或いはゾルの担体へのスプレーを、中間に乾燥操作を加えて繰り返してもよく、又少量添加でよい場合はジルコニアゾルを純水で希釈した後使用することが出来、所定量のジルコニア

20 ゾル添着終了後乾燥し、次いで400~900℃で数時間焼成する。

【0014】更に別の助触媒成分として稀土類金属酸化物を添加するが、その添加量は全触媒成分を酸化物に換算した場合、0.1~10wt%、好ましくは0.2~10.0wt%であることが必要で、その添加量が0.1wt%以下ではその性能向上効果が不充分であり、又10.0wt%以上ではその添加効果が限界に達する為より以上の性能向上は望めず、経済的にも好ましい触媒は得ることが出来ない。

30 【0015】稀土類金属酸化物としてはランタン、セリウム、イットリウム等の酸化物を添加使用することができ、その添加は稀土類金属塩類水溶液に担体を浸漬する方法或いはその水溶液を担体にスプレーする方法等によって行われ、原料として使用できる塩類は水溶性であり、熱分解した後に触媒になるような成分を担体上に残留させないものであればどのような塩類でも使用でき、熱分解の容易性或いは経済性等の為に硝酸塩類又はハロゲン化物の使用が好ましく、稀土類金属塩類担持後、担体は400~900℃で焼成される。

40 【0016】アルミナへのジルコニア及び稀土類金属酸化物の添加順序は触媒性能に対して影響があり、ジルコニアを先に添加した後稀土類金属酸化物を添加することが好ましいが、稀土類金属酸化物を先に添加することによってもかなり性能向上効果は認められるので、稀土類金属酸化物の先行添加による担体製法も、本願触媒製造法の中に含めることができる。

【0017】担体としてはアルミナ以外の通常の無機耐熱性酸化物を使用することができるが、価格或いは炭化水素水蒸気改質反応触媒担体としての工業的実績等を考

50 慮してアルミナ担体が好ましく、一般的に使用されてい

るアルミナ担体であればどのような結晶構造のアルミナも利用することができるが、高温度でも構造変化することが無く、しかも不活性である α ・アルミナであることが好ましく、担体は打錠、押し出し或いは球状の成型物として使用される。

【0018】触媒はジルコニア及び稀土類金属酸化物を α ・アルミナに添加した担体にルテニウムを担持することによって製造されるが、担体の機械的強度の向上或いは担体そのものを塩基性と成すことによる炭素析出防止能向上の為に、更に第3の助触媒成分としてアルカリ土類金属酸化物を予めアルミナ担体に添加しておくことができる。

【0019】第3の助触媒成分としてのアルカリ土類金属酸化物はカルシウム、バリウム、マグネシウム等の酸化物、好ましくはカルシウム又はバリウム酸化物であり、その添加量は2.0~50.0wt%、好ましくは5.0~30.0wt%であることを要し、2.0wt%以下ではその効果が不充分であり、又50.0wt%以上では担体として充分な機械的強度を有するものが得られず、一方アルカリ土類金属酸化物のアルミナ担体への添加は、アルミナ担体成型前にその前駆体である水酸化アルミニウムにアルカリ土類金属化合物を添加混合する方法、担体成型物へのジルコニア添加前にアルカリ土類金属化合物水溶液に担体を浸漬する方法、或いはジルコニアゾル添加の際ソル水溶液にアルカリ土類金属化合物を溶解しておき同時にアルミナ担体に添加する方法によることができ、添着操作終了後乾燥し、次いで700~1350°Cで数時間焼成する。

【0020】アルカリ土類金属酸化物とアルミナとは化合物を生成させることができが好ましく、700°C以下の温度では化合物生成に不充分で良好な担体とはなし得ず、又1350°C以上ではアルミナの焼結が進む為表面積が小さくなり過ぎて、優れた担体を得ることはできない。

【0021】ジルコニア、稀土類金属酸化物及び必要に応じアルカリ土類金属化合物を添加したアルミナ担体に次いでルテニウムを添着するが、触媒活性成分としてのルテニウムは担体表面に集中的に添着することがその有効利用の為に肝要であり、その方法としては含浸法、浸漬法、スプレー法等ルテニウムの表面添着を可能にするものであればどのような方法でも行うことができ、又ルテニウム原料はルテニウムのハロゲン化合物類、ルテニウム酸塩類等水溶性化合物を使用が必要で、焼成した後触媒毒となるようなものを触媒中に残さないものであればいかなる化合物でも使用可能であり、ルテニ

* ウム化合物は添着後乾燥し、次いで400~700°Cで2~4時間焼成されるが、添着するルテニウム量は0.02~5.0wt%、好ましくは0.05~2.0wt%であることを要し、その量が0.02wt%以下では活性が不充分であり、又5.0wt%以上では活性の向上に引き合う以上に高価な触媒となり経済的ではない。

【0022】触媒は反応に供する前に還元する必要があるが、液相或いは気相いずれでの還元でもよく、液相還元の場合は蟻酸カリウム、ホルマリン、ヒドラジン、ナ

10 トリウムボロンハイドライド等の水溶液を使用し40~80°Cの加温下にて還元することができ、又気相還元の場合は触媒を100~600°Cに保持し、水素ガスを流通しつつ還元することができるが、得られた触媒を常圧流通式反応装置に充填し、メタン水蒸気改質反応によつてその性能評価を行ったところ優れた性能を示し、アルミナ或いはアルミナ・アルカリ土類金属酸化物にジルコニアを添加した担体使用触媒よりも高活性であり、特に高温度において優れた活性を示す触媒であると共に、活性の熱的な影響に対する耐久性を有する触媒であった。

20 【0023】即ち、触媒性能評価は低温度より反応を開始し、高温度での性能測定をもって通常終了するが、本願発明の触媒においては高温度での性能測定後、再び反応温度を下げ低温度での性能を測定したところ、再測定した低温度における活性は反応開始時の活性と同等以上の活性を有しており、稀土類金属酸化物添加によってルテニウム触媒は活性が向上するばかりではなく、活性の熱的な影響に対する耐久性も高くなることを確認し、本願発明を完成した。

【0024】

30 【実施例】次に本発明の内容を実施例によって具体的に説明するが、その中で記載されている性能評価は、下記の条件によって実施された。

メタン水蒸気改質反応性能評価条件

触媒使用量 25cc

触媒サイズ 3/16 in × 3/16 in (打錠品)

CH₄空間速度 1,200 h⁻¹

スチーム/CH₄ 3.0 (モル比)

圧力 常圧

40 反応温度 550~750°C

反応時間 各測定温度で2時間保持

触媒の性能を示すCH₄転化率(%)は下式によって計算した。

* 【0025】

$$CH_4 \text{ 転化率 } (\%) = \frac{CO_{out} - CO_{in}}{CO_{out} + CO_{in}} \times 100$$



※ CH₄_{out} :触媒層出口側におけるCH₄濃度(%)

であり、反応開始前に触媒はH₂を空間速度、500 h

ここで、CO_{out} :触媒層出口側におけるCO濃度(%)

CO_{2out} :触媒層出口側におけるCO₂濃度(%)

※ 50 r⁻¹で流通しつつ、500°C × 2 h r s還元した。

【0026】実施例1

水酸化アルミニウム500gに適当量の純水を加え、ニーダー中にて混練した後乾燥し、次いで10メッシュパスの破碎物となしたものにグラファイト15gを加え、混合した後3/16in×3/16inサイズに打錠し、次いでこの打錠物を電気炉中で、1,100°C×4hr. s. 焼成することによって触媒担体前駆体を調製し（担体Aとする）、更にこれとは別に酸性側で安定化された30wt%のジルコニアソル150ccを300ccビーカー中に秤取しておき、担体A60gをソル中に1.5hrs. 浸漬し、次いで取り出した後110°C×20hrs. 乾燥し、続いて電気炉中で500°C×1hr. 焼成した（担体Bとする）。

【0027】次に硝酸ランタン1.6gを純水8ccに溶解準備しておいた硝酸ランタン水溶液をスプレー法によって担体B60gに添着し、110°C×20hrs. 乾燥した後450°C×1hr. 焼成した（担体Cとする）。ジルコニア、及び希土類金属酸化物としての酸化ランタンを添加したアルミナ担体に最後にルテニウムを担持させることにより触媒と成すが、ルテニウム担持は予め準備しておいたルテニウム金属として1.5wt.%の塩化ルテニウム水溶液5ccを担体C38gにスプレーすることによって行い、スプレー操作後、110°C×20hrs. 乾燥し、次いで電気炉中で500°C×1hr. 焼成することにより実施例1の触媒を得たが、アルミナの一部はX線的にα・アルミナ化していた。

【0028】この触媒は水素還元後下記の組成を示し、

Ru	0.21 wt%
ZrO ₂	3.20 wt%
La ₂ O ₃	1.04 wt%
Al ₂ O ₃	BALANCE

そのメタン水蒸気改質性能評価結果は表-1の通りであった。

【0029】実施例2

実施例1における担体A調製で、水酸化アルミニウム500gの他に炭酸カルシウム30gを加え、打錠物の焼成温度を900°Cとした以外は実施例1と同じ処理法によって実施例2の触媒を調製した。この触媒は水素還元後下記の組成を示し、

Ru	0.22 wt%
----	----------

*40

*ZrO ₂	3.17 wt%
La ₂ O ₃	1.09 wt%
CaO	5.25 wt%
Al ₂ O ₃	BALANCE

そのメタン水蒸気改質性能評価結果は表-1の通りであった。

【0030】実施例3

実施例1における担体C調製で、硝酸ランタン使用量1.6gを7.0gとした以外は実施例1と全く同じ処理法によって実施例3の触媒を調製した。この触媒は水素還元後下記の組成を示し、

Ru	0.19 wt%
ZrO ₂	3.12 wt%
La ₂ O ₃	4.78 wt%
Al ₂ O ₃	BALANCE

そのメタン水蒸気改質性能評価結果は表-1の通りであった。

【0031】実施例4

実施例1における担体C調製で、硝酸ランタンに替えて硝酸セリウム1.6gを使用した以外は実施例1と全く同じ処理法によって、実施例3の触媒を調製した。この触媒は水素還元後下記の組成を示し、

Ru	0.19 wt%
ZrO ₂	3.12 wt%
Ce ₂ O ₃	1.04 wt%
Al ₂ O ₃	BALANCE

そのメタン水蒸気改質性能評価結果は表-1の通りであった。

【0032】比較例1

実施例1において、担体Bに希土類金属酸化物としての酸化ランタン添加を行わなかった以外は実施例1と全く同じ処理法によって、比較例1の触媒を調製した。この触媒は水素還元後下記の組成を示し、

Ru	0.19 wt%
ZrO ₂	3.22 wt%
Al ₂ O ₃	BALANCE

そのメタン水蒸気改質性能評価結果は表-1の通りであった。

【0033】

表-1 メタン水蒸気改質性能評価結果

実施例	初期活性 (CH ₄ 転化率%)			降温後の活性 (CH ₄ 転化率%)
	550℃	650℃	750℃	
1	48.5	76.1	86.3	77.4
2	49.5	80.2	95.3	82.7
3	53.5	82.9	95.7	83.5
4	47.2	76.7	90.8	78.0
比較例	—	—	—	—
1	45.8	67.9	79.5	67.2

【0034】

【発明の効果】アルミナ担体に助触媒としてのジルコニアを、前駆体としてジルコニアゾルを使用することによって添加し、必要に応じてアルカリ土類金属酸化物を添加した後、更に別の助触媒成分として稀土類金属酸化物 *

* を添加した担体使用ルテニウム触媒は、稀土類金属酸化物無添加触媒に比較して高活性を有しており、特に高温度での活性が高く、しかも活性の熱的な影響に対する耐久性も優れた触媒であった。